

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129217

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 07-284830

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1995

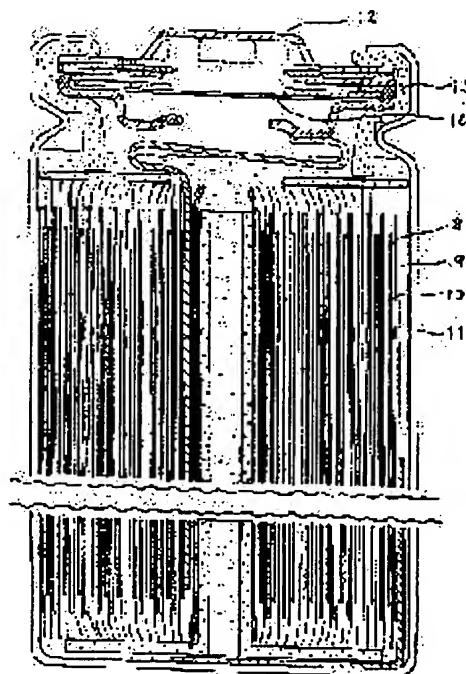
(72)Inventor : INOUE AKIYUKI
INOUE HIROSHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high discharge voltage, excellent charge/discharge cycle characteristics, long storage performance, and high productivity by forming a negative electrode and/or a positive electrode with at least two layers, and minimizing the conductor content in the uppermost layer.

SOLUTION: In order to reduce the dispersion of lithium insertion/releasing amount on the electrode surface, a negative electrode and/or a positive electrode are/is constituted with at least two layers, and the conductor content in a mix in the uppermost layer is minimized. By slowing the lithium insertion/releasing speed on the uppermost layer compared with the lower layer, the dispersion of the lithium insertion/releasing amount is decreased. The conductor content in the mix in the uppermost layer of the negative electrode is limited to 0.1wt.% or more but 10wt.% or less, and that in the mix in the uppermost layer of the positive electrode is limited to 0.1wt.% or more but 2wt.% or less, and the film thickness the uppermost layers of the positive electrode and the negative electrode both are made 0.5 μ m or more but 20 μ m or less in film thickness. High discharge working voltage, high discharge capacity, and conservable properties can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3579989

[Date of registration]

30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129217

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 4/02 | | | H 0 1 M 4/02 | B |
| | | | | D |
| 4/58 | | | 4/58 | |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-284830

(22) 出願日 平成7年(1995)11月1日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 井上 礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 井上 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い放電電圧、良好な充電サイクル及び優れた保存性を備えた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチ塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、該負極及び／又は正極が2層以上からなり、最上層の合剤の導電剤含有率が最小である非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、該負極及び／又は正極が 2 層以上からなり、最上層の合剤の導電剤含有率が最小であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】 該最上層の厚みが 0.5 μm 以上 20 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】 正極および負極がそれぞれ 2 層以上から形成され、それぞれの最上層の合剤の導電剤含有率が下層より小さいことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【請求項 4】 該負極の最上層の導電剤の含有率が 0.1 重量%以上、10 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

【請求項 5】 該正極の最上層の導電剤の含有率が 0.1 重量%以上、2 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

【請求項 6】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料が、金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。

【請求項 7】 該負極が錫を含む複合酸化物であることを特徴とする請求項 6 に記載の非水二次電池。

【請求項 8】 該錫を含む複合酸化物が次の一般式 (1) の複合酸化物であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水二次電池。

$S_nM^1_aO_t$ 一般式 (1)

式中、 M^1 は Al、B、P、Si、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素から選ばれる 2 種以上の元素を表し、a は 0.2 以上 2 以下の数、t は 1 以上 6 以下の数を表す。

【請求項 9】 該錫を含む複合酸化物が次の一般式 (2) の複合酸化物であることを特徴とする請求項 8 に記載の非水二次電池。

$S_nM^2_bM^3_cO_t$ 一般式 (2)

式中、 M^2 は Al、B、P、Si の少なくとも 2 種を、 M^3 は周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、ハロゲン元素の少なくとも 1 種を表し、b は 0.2 以上 2 以下の数、c は 0.01 以上 1 以下の数で、0.2 < b + c < 2、t は 1 以上 6 以下の数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生産性を向上させた、高放電電位で寿命、安全性に優れた非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムを利用する非水二次電池は、高容量が望めるため広範な開発がなされてきた。これらのリチウム二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能

な材料を含む正極および負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから構成されるのが通常である。しかしながら、これらの非水二次電池は、本来の目的である高放電電位で長寿命、高容量を確保しようとする保存性が劣化するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、高い放電電圧、良好な充放電サイクル特性を持ち、更に保存性が優れた非水二次電池の生産性を向上させることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、該負極及び／又は正極が少なくとも 2 層以上からなり、最上層の導電剤含有率が最小であることを特徴とする非水二次電池によって達成された。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明者らは、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池の保存性の悪い原因を鋭意検討したところ、電極表面におけるリチウムの挿入、放出量にムラがあり、特に正極の端部のリチウム放出量が多いことが保存性劣化の主たる原因であることがわかった。このリチウムの挿入、放出量のムラを減少させるために正極および／または負極を 2 層以上で構成し、最上層の合剤中の導電剤含量を最小にすることが有効であった。これは、最上層のリチウムの挿入、放出速度を下層に比べて小さくすることで、リチウムの挿入、放出量のムラを減少させたとされる。尚、本発明と類似の形態をとるものとして、特開昭 63-121247 号を挙げることができるが、これは集電体近傍の炭素の比率を表面近傍よりさげることにより、集電体と合剤層との密着および内部抵抗をさげることを目的としたもので、本発明とは発明の思想を異にする。また、特開昭 61-285669 号には 2 層構造の炭素多孔質成形体が記載されているが、この炭素多孔質成形体は活物質そのものであり、本発明の導電剤とは異なる。

【0006】負極の最上層の合剤中の導電剤量は好ましくは 0.1 以上 10 重量%以下で、さらに好ましくは 0.3 重量%以上 5 重量%以下で、特に好ましくは 0.5 重量%以上 3 重量%以下である。正極の最上層の合剤中の導電剤量は好ましくは 0.1 以上 3 重量%以下で、さらに好ましくは 0.3 重量%以上 2 重量%以下で、特に好ましくは 0.5 重量%以上 1.5 重量%以下である。最上層の膜厚は、正極負極ともに好ましくは 0.1 μm 以上 20 μm 以下であり、さらに好ましくは 0.2 μm 以上 10 μm 以下であり、特に好ましくは 0.5 μm 以上 5 μm 以下である。

【0007】導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛、アセチレンブラックの併用がとくに好ましい。

【0008】本発明の非水二次電池に用いられる正、負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0009】本発明で用いられる負極材料としては、軽金属イオンを吸蔵放出できる化合物であればよい。これらには、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物があるが、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイドが好ましい。更にこれらは、組み合わせて用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。軽金属イオンとしては、リチウムが好ましい。

【0010】炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB、P、N、S、SiC、B₄Cを0～10重量%含んでもよい。

【0011】酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。遷移金属化合物としては、特にV、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W、Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44,972号公報記載のLi_pCo_qV_{1-q}O_r（ここでp=0.1～2.5、q=0～1、z=1.3～4.5）を挙げる事が出来る。

【0012】遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族～15族の元素、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。例えば、Ga₂O₃、SiO₂、GeO₂、GeO₃、SnO、SnO₂、SnSiO₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、SnSiO₃、GeS、GeS₂、S

nS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えばLi₂GeO₃、Li₂SnO₂であつてもよい。

【0013】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuKα線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0014】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物はB、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Biの中の3種以上の元素の複合カルコゲン化合物、複合酸化物であり、より好ましくは複合酸化物である。特に好ましくはB、Al、Si、Ge、Sn、Pの中の3種以上の元素から構成される複合酸化物である。これらの複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から3族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。

【0015】上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が特に好ましく、次の一般式(1)で表される。



式中、M¹はAl、B、P、Si、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上2以下の数を、tは1以上6以下の数を表す。

【0016】一般式(1)の中で、次の一般式(2)の化合物が更に好ましい。



式中、M²はAl、B、P、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、bは0.2以上2以下の数を、tは1以上6以下の数を表す。

【0017】一般式(1)の中で、次の一般式(3)の化合物が更に好ましい。



式中、M³はAl、B、P、Siの少なくとも2種を、M⁴は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上2以下の数、dは0.01以上1以下の数で、0.2 < c + d < 2、tは1以上6以下の数を表す。M³とM⁴は一般式(3)の化合物を全体として非晶質化させるための元素であり、M³は非晶化可能な元素であり、A

1、B、P、Siの2種以上を組み合わせ用いるのが好ましい。M'は非晶質の修飾が可能な元素であり、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素であり、K、Na、Cs、Mg、Ca、Ba、Y、Fが好ましい。bは0.2以上2以下の数、cは0.01以上1以下の数で、 $0.2 < b + c < 2$ 、tは1以上6以下の数を表す。

【0018】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0019】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上10⁷℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0020】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0021】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎机や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いること

ができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0022】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.15}$

【0023】 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 。

【0024】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 。

【0025】 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、

【0026】 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 。

【0027】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分

光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0028】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0029】本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属(Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や、電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。

【0030】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO などやまたはこれらの酸化物にドーパント(例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など)を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO である。これらの表面処理に使用される金属酸化物の量は、該正極活物質・負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。

【0031】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属(周期律表の第IA、第IIAの元素)、及びまたはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～3

0モル%が好ましい。本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 Li_xQO_y (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属)、 $x=0.2\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$)であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30モル%が好ましい。

【0032】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_{1-a}V_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_{1-a}Fe_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}Ni_{1-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}V_{1-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}Fe_{1-z}O_4$ 、 $Li_xCo_{1-b}Si_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ と MnO_2 の混合物、 $Li_{1-x}MnO_3$ と MnO_2 の混合物、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_{1-x}MnO_3$ と MnO_2 の混合物(ここで $x=0.2\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim5$)をあげられる。本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_{1-a}V_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_{1-a}Fe_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}Ni_{1-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}V_{1-z}O_4$ 、 $Li_xMnCo_{2-z}Fe_{1-z}O_4$ (ここで $x=0.7\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$)があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_{1-b}V_{1-b}O_2$ (ここで $x=0.7\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$)があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0033】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に350～1500℃が好ましい。焼成に際しては250～900℃で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1～72時間が好ましく、更に好ましくは2～20時間である。また、原料の混合方法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃～900℃でアニールしてもよい。焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0034】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50μmが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50m²/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0035】本発明に用いられる負極材料と正極活物質との組み合わせは、好ましくは一般式(1)で示される化合物とLi_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xCo_aNi_{1-a}O₂、Li_xMnO₂、Li_xMn₂O₄、またはLi_xCo_aV_{1-a}O₂（ここでx=0.7～1.2、a=0.1～0.9、b=0.9～0.98、z=2.02～2.3）の組み合わせであり、高い放電電圧、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水二次電池を得ることができる。

【0036】本発明の負極材料へのリチウム挿入の当量は3～10当量になっており、この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）、負極材料のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好まし

い。

【0037】予め、正極以外のリチウム供給源から負極にリチウムを挿入しておく場合、リチウム供給源としては、リチウム金属、リチウム合金（Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdとリチウムの合金）の箔や金属粉を利用するのが好ましい。これらの金属箔等は、負極合剤の上に直接或いは本発明の保護層を介して位置させても良い。また負極合剤のない集電体上に位置させても良い。箔は、20μm程度の薄いものを均一に付与しても良いし、より厚いものを部分的に配置しても良い。箔の厚みは、電池形成後自然に負極に挿入される量から決めることができる。

【0038】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0039】本発明の負極材料を非水二次電池系において使用するに当たっては、本発明の化合物を含む水分分散合剤ペーストを集電体上に塗布・乾燥し、かつ該水分分散合剤ペーストのpHが5以上10未満、さらには6以上9未満であることが好ましい。また、該水分分散ペーストの温度を5℃以上80℃未満に保ち、かつペーストの調製後7日以内に集電体上への塗布を行うことが好ましい。

【0040】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のためには、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗をあげ、電流を遮断する機能を持つことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上180℃以下、より好ましくは110℃以上170℃以下である。隙間の作り方は、材料によって異なるが公知のいずれの方法であっても良い。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常

円形や楕円形で、大きさは $0.05\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ が好ましい。更に、延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であっても良い。布の場合は、隙間は繊維間の空隙であり、織布、不織布の作り方に依存する。これらの隙間のしめる比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

【0041】本発明のセパレーターは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。本発明のセパレーターは、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アセタール化ビニルアルコールがあげられ、プロピレン、フッ化エチレンが特に好ましい。微多孔性のフィルムは、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマーからなるものが好ましい。さらに、ポリエチレンとポリプロピレン、ポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。不織布や織布は、糸の径が $0.1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ で、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン1共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維系からなるものが好ましい。これらのセパレーターは、単一の材料であっても、複合材料であっても良い。特に、孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。本発明のセパレーターは、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでも良い。更に空隙や表面を界面活性剤で処理して親水化したものでも良い。

【0042】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合

した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、および/あるいは LiPF_6 を含む電解液が好ましい。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液に LiBF_4 、および/あるいは LiPF_6 を含む電解液が特に好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0043】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_3NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_2\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0044】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01\sim10\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、 $5\sim300\mu\text{m}$ が用いられる。また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン、エチレングリ

コールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル（特開昭62-287, 580）、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などが挙げられる。

【0045】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0046】正負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $Al-Cd$ 合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu m$ のものが用いられる。

【0047】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、扁平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、 $0.1 \sim 10 m$ /分の速度で実施されることが好ましい。この際、

合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を決定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu m$ が特に好ましい。

【0048】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は $80 \sim 350^\circ C$ の範囲が好ましく、特に $100 \sim 250^\circ C$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で $2000 ppm$ 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ $500 ppm$ 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 t/cm^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は $0.1 \sim 50 m$ /分が好ましく、プレス温度は室温 $\sim 200^\circ C$ が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましく、 $0.95 \sim 1.0$ が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0049】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、 Li_2CO_3 、 $LiHCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

【0050】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金

属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0051】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0052】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0053】合成例-1

一酸化錫13.5g、二酸化珪素3.6g、酸化マグネシウム0.64g、酸化ほう素0.69gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1200℃で10時間*

表1

| 負極シート No | スラリー種 集電体側 | 上層 |
|-------------|---------------|----|
| 1 | A | — |
| 2 | A | B |
| 3 | A | C |

尚、プレス後の膜厚は、集電体を除いた片面の膜厚である。正極材料として、 LiCoO_2 を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布し、正極No. 1を作った。これらの正極No. 1を乾燥、プレス、切断し正極シートNo. 1を作った。この正極シートの厚みは250μmであった。

* 焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、これを粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径4.5μmの $\text{SnSi}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ （化合物1-A）を得た。また、CuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0054】同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、下記の化合物を得た。 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ （1-B）、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ （1-C）、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ （1-D）、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.75}$ （1-E）、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{2.7}$ （1-F）。

【0055】実施例-1

負極材料として、合成例-1で合成した化合物1-Aを用いて、それを85重量%、鱗片状黒鉛9重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニレンの水分散物を4重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%および酢酸リチウム1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーAを作製した。化合物1-Aを93重量%、鱗片状黒鉛1重量%にした以外はスラリーAと同様にしてスラリーBを作成した。また化合物1-Aを90重量%、鱗片状黒鉛4重量%にした以外はスラリーAと同様にしてスラリーCを作成した。該スラリーを表1の様な配置で、化合物1-Aの総塗布量が片面当り66.2g/m²となるように厚さ18μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、負極シートNo. 1~3を作った。これらの負極シートNo. 1~3を乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定幅、長さ切断して帯状のそれぞれ負極シート、a、bを作製した。負極シートの厚みは、負極シートaが78μm、負極シートbが100μmであった。

比較用電池の作成

負極シートNo. 1と正極シートNo. 1とを組合せ、以下に述べる方法により、電池A（比較用）を作った。負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート（8）、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター（セルガード2400）、脱水乾燥済み負極シート（9）およびセパレーター（10）の順で積層し、これを巻き込み機で渦

巻き状に巻回した。

【0056】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)に収納した。1リットル当たり LiPF_6 と LiBF_4 を各々0.95、0.05mol含有し、溶媒がエチレンカーボネートとジエチルカーボネート2:8容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、(14)は安全弁である。

本発明電池の作成

負極シートをNo2とNo3にした以外は電池Aと同様にして本発明の電池B、Cを作った。電池A、B、Cを*

表2

| 正極シート | スラリー種 | | プレス後の膜厚 |
|-------|-------|----|---------------------|
| No | 集電体側 | 上層 | 集電体側 上層 |
| 1 | M | — | 115 μm — |
| 2 | M | N | 111 4 μm |
| 3 | M | L | 111 4 |

これらの正極シート、負極シートを表3の様に組合せて、電池D~Hをつくった。作成した電池の個数はそれぞれ100個である。これらの電池を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で

表3

| 電池番号 | 負極シート番号 | 正極シート番号 | 開路電圧が4.1Vより低下した電池の割合 |
|------|---------|---------|----------------------|
| D | 1 | 1 | 28% |
| E | 2 | 1 | 12 |
| F | 2 | 2 | 8 |
| G | 3 | 1 | 15 |
| H | 3 | 3 | 11 |

表3から明らかなように、本発明の電池E~Hは、比較例の電池Dに比べ、開路電圧の低下が小さく好ましかった。

【0058】

【発明の効果】本発明のように、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、負極及び／又は正極を少なくとも2層で構成することによって、高い放電作動電圧、大きな放電容量で保存のよい非水二次電池を安定に作ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

*それぞれ100個ずつ作成し、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.20Vまで充電した後、2.8Vまで同電流で放電しさらに4.20Vまで充電した。その後60℃にて一月間保存した。保存後、2.8Vまで $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で放電後、さらに同電流で4.20Vまで充電し2.8Vまで放電した。保存前後の放電容量の比率(保存前の放電容量/保存後の放電容量)は、電池A、B、Cで65%、96%、90%であった。本発明の電池B、Cは、比較例の電池Aより放電容量比率が高く好ましかった。

【0057】実施例-2

実施例1の正極スラリー(Mとする)を次の様に変更した。スラリーNは LiCoO_2 を94重量%、アセチレンブラック2重量%、スラリーLは LiCoO_2 を95重量%、アセチレンブラック1重量%用いて作った。

※4.20Vまで充電した後、25℃で一月保存し、保存前後の開路電圧を比較した。その結果を表3に示した。

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁

【図1】

